

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-010566

(43)Date of publication of application : 19.01.1985

(51)Int.Cl.

H01M 8/04

(21)Application number : 58-119321

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 30.06.1983

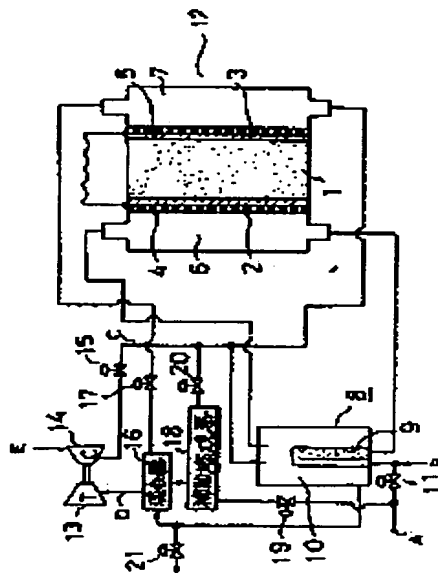
(72)Inventor : TAKECHI TAICHI

(54) OPERATION OF FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To lengthen the service life by increasing the pressure of fuel gas and oxidation agent upon increase of load while reducing the gas pressure upon decrease of load and limiting below such voltage as will not cause electrochemical deterioration.

CONSTITUTION: Upon decrease of load of a fuel cell 12, a fuel gas regulation valve 11 is controlled in the closing direction to limit gas (A) to be fed into the combustion chamber 10 of reformer 8 to such amount as necessary for maintaining the temperature of catalyst tube 9 and to be consumed by the cell 12, while a regulation valve 19 is controlled in the closing direction to limit the amount of gas (A) to be fed to an auxiliary combustor 18. Then the amount and temperature of exhaust gas to be fed from a mixer 16 to turbine 13 are decreased to decrease the amount of oxidation agent gas (C) through lowering of delivery pressure of compressor 14 thus to make the electrochemical reaction of cell 12 inactive. Upon increase of load, reverse control is performed to operate efficiently. Consequently deterioration of electrode can be suppressed resulting in lengthening of service life.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭60—10566

⑮ Int. Cl.⁴
H 01 M 8/04

識別記号

庁内整理番号
J 7268—5H

⑬ 公開 昭和60年(1985)1月19日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 燃料電池の運転方法

京芝浦電気株式会社浜川崎工場
内

⑯ 特 願 昭58—119321

⑰ 出 願 人 株式会社東芝

⑱ 出 願 昭58(1983)6月30日

川崎市幸区堀川町72番地

⑲ 発 明 者 武知太一

⑳ 代 理 人 弁理士 鈴江武彦 外2名

川崎市川崎区浮島町2番1号東

明 細 書

1. 発明の名称

燃料電池の運転方法

2. 特許請求の範囲

電解質を挟んで一対の多孔質電極を配置し、一方の電極の背面に燃料ガスを通過させると共に他方の電極の背面に酸化剤ガスを通過させ、このときの電気化学的反応により発生する電気エネルギーを前記一対の電極から取出する燃料電池の運転方法において、負荷の増減に対応して、負荷が増大したときは前記燃料電池に供給する燃料ガス、酸化剤ガスの圧力を増大させ、また負荷が減少するときは前記燃料ガス、酸化剤ガスの圧力を減少させるようにしたことを特徴とする燃料電池の運転方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は電極の電気化学的反応による劣化を防止するようにした燃料電池の運転方法に関する。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

従来、燃料電池は燃料の有している化学的エネルギーを、直接電気エネルギーに変換する装置である。この燃料電池は、通常電解質を挟んで一対の多孔質電極を配置し、一方の電極の背面に水素等の燃料ガスを接触させると共に、他方の電極の背面に酸素等の酸化剤ガスを接触させ、このときに起る電気化学的反応により発生する電気エネルギーを、上記一対の電極から取出すようにしたものである。この場合、電解質としては熔融塩、アルカリ溶液、酸性溶液等があるが、ここでは燃料電池として代表的なリン酸を電解質とするリン酸型燃料電池を例としてその原理について説明する。

第1図は、この種の燃料電池の原理構成を示すものである。図において、電解質層1は繊維質シートや鉱物質粉末にリン酸を含浸したものである。また、2および3はこの電解質層1を挟んで配置されたアノードおよびカソードの一対の多孔質(炭素質)電極で、電解質層1との

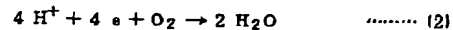
間にはコロイド状白金を炭素質粉末に担持せしめたものを塗布してなる触媒層4, 5を夫々配置している。さらに、6は水素等の燃料ガスの流れる部屋であり、7は酸素(通常は空気)等の酸化剤ガスの流れる部屋である。

かかる燃料電池において、部屋6に流入した水素はアノード電極2の空所を拡散して触媒層4に達する。ここで、水素ガスは触媒の作用により水素イオンと電子とに解離する。その反応式は



となる。そして、水素イオンは電解質層1に入り、起電圧による作用と濃度拡散によりカソード電極3に向つて泳動する。一方、水素ガスの解離により分離した電子はアノード電極2に流れ込み、電極2は負に帯電したことになる。またカソード電極3では、アノード電極2側から泳動してきた水素イオンと、酸化剤として部屋7に供給されさらにカソード電極3の空所を拡散してきた酸素と、アノード電極2から外部の

電力負荷を通つて仕事をし電池のカソード3に戻つてきた電子の3者が、触媒層5表面で次の反応を起こす。



この両電極2, 3での還元と酸化の過程で起電力と熱を発生するが、その合計は水素が酸化するときのエネルギーに等しい。そして、もしこのエネルギーが全て電気エネルギーに変換されるならば、理論上略1.23Vの電圧を発生するが、実際に外部に電気エネルギーとして取出される分は、電池の内部抵抗による電圧降下を差し引いたものとなる。この損失となるものは、触媒の活性により支配される活性化分極、電極の反応点近傍の水素濃度および酸素濃度により決まる濃度分極、電解質1中をイオンが流れるときの電圧降下、電極や接触部等電子の流れる経路での抵抗による電圧降下の合計が、電池内部の損失つまり電圧降下となる。この場合、電解質1を挟んで配置されている触媒層4, 5間の電圧を直接測定することはむずかしいが、外

部で測定される電圧に上記電極2, 3間の電圧降下を加えたものに略等しいと考えられる。

ところで、触媒層4, 5間の電圧が高くなつた場合には、電気化学的作用により白金の溶解や白金担持体の炭素質粒子が電気化学的に酸化する現象が生じ、電極2, 3は急激に劣化することが知られている。特に、燃料電池技術の進歩や供給ガスの高圧化が可能となり、発生電圧の上昇が軽負荷時の過電圧で上記劣化を促進させる結果となつている。

そこで、かかる過電圧を防止するために、軽負荷時には負荷抵抗を接続してこれに電力を消費させたり、あるいは酸化剤ガスの供給量をしぼつて電圧を抑えたりする等の対策が考えられている。しかし乍ら、前者の方法では電力を無駄に消費することになり、後者の方法は多数の電池を積層して使用する実用電池では、各電池に供給する酸化剤ガス量にアンバランスを生じ、各電池に発生する電圧に大きなばらつきを生じて、全ての電池を必要な限度内の電圧に抑えら

れず、目的を達成することができないという問題がある。

〔発明の目的〕

本発明は上記のような事情を考慮して成されたもので、その目的は装置の複雑化や無駄なエネルギーの消費を抑えつつ電気化学的反応による電極の劣化を防止して長寿命を保持することが可能な燃料電池の運転方法を提供することにある。

〔発明の概要〕

上記目的を達成するために本発明では、燃料電池を運転する場合、負荷が増大したときは供給する燃料ガス、酸化剤ガスの圧力を増大させて高電圧を得ることによつて効率のよい発電を行ない、また負荷が減少するときは上記供給する各ガスの圧力を減少させて、発生電圧を前述した電気化学的劣化が生じない電圧以下に抑えるようにしたことを特徴とする。

〔発明の実施例〕

以下、本発明を図面に示す一実施例について

説明する。第2図は、本発明を適用するガス供給装置を備えた燃料電池発電システムの構成例を示したものである。なお、燃料電池の燃料ガスは水素であるが、一般の電力用途の燃料電池では天然ガスやナフサやメタノール等を改質したものを供給するシステムが多いことから、ここでは天然ガスが燃料ガスの場合について述べる。

図において、8は触媒管9および燃焼室10から成るリフォーマーで、その触媒管9には燃料ガスAを燃料ガス調節弁11を介して適量の水蒸気Bと共に導入し、これより燃料電池12のアノード電極2のガス流通部屋6へ供給する。そして、このガス流通部屋6からの未反応燃料ガスを含むアノード排ガスを、上記リフォーマー8の燃焼室10へ後述する酸化剤ガスCと共に供給して燃焼させる。

一方、13は後述する混合器からの排ガスDのエネルギーで回転するタービンで、これによりコンプレッサ14を駆動して吸入空気Eを圧

縮し、酸化剤ガスCとして上記燃料電池12のカソード電極3のガス流通部屋7へ酸化剤ガス調節弁15を介して供給する。また、16は上記リフォーマー8の燃焼室10からの排ガスと、調節弁17を介して得られる上記ガス流通部屋7からのカソード排ガスを混合する混合器で、その混合ガスを上記排ガスDとしてタービン13へ供給する。さらに、18は調節弁19を介して得られる上記燃料ガスAと、調節弁20を介して得られる上記酸化剤ガスCとを夫々導入して燃焼させる補助燃焼器で、その燃焼排ガスを上記混合器16へ付加的に供給する。つまり、この補助燃焼器18は上記燃焼室10の排ガスとカソード排ガスのみでタービン13を駆動するエネルギーが不足している場合に、調節弁19、20を作動させて運転を行なうものである。さらに、上記リフォーマー8の燃焼室10と混合器16との間の排ガス供給管の途中に、放出弁21を分岐させて設けている。

なお、燃料電池発電システムは上記要素以外

に、電池の冷却・加熱装置、電気出力調整器、燃料ガスおよび酸化剤ガスの予熱や熱回収のための熱交換器、蒸気発生装置を備えているが、これらは本発明と直接関係ないためここではその図示説明を省略する。また、上記でリフォーマー8の触媒管9はその触媒としてはニッケル／アルミナ系を用い、燃料ガスAとしてのメタン等の天然ガスを水素と二酸化炭素と一酸化炭素とに転化する。

次に、かかる構成に基づく本発明の燃料電池の運転方法について説明する。

まず、燃料電池の端子電圧つまり電極間電圧は理論値が1.23Vになることは前述したが、活性化分極、濃度分極、電気抵抗による電圧降下により、実用的運転条件である200(mA/cm²)付近の電流密度では0.7V前後の値となる。この場合、本発明に直接関係があるのは濃度分極で、アノード電極の反応点近傍では水素ガスの濃度が高い程反応が活発となり、一方カソード電極では酸素濃度が高い程反応が活発となつて

高い電圧が発生する。従つて、燃料電池に供給する燃料ガスおよび酸化剤ガスの圧力を高めると、同一成分のガスを供給するならば当然水素および酸素の濃度が高くなるため、反応が活発となつて高い電圧が発生し、逆にガスの圧力を低くすることにより発生電圧を低くすることが可能となる。

本発明では、上記の現象に着目し燃料電池を運転する場合、負荷が増大したときは供給する燃料ガス、酸化剤ガスの圧力を増大させ、逆に負荷が減少したときはこれらのガス圧力を減少させるようにして運転を行なうものであり、以下その具体的な方法について第2図を基に述べる。

まず第2図において、タービン13にて駆動されるコンプレッサ14により圧縮された吸入空気Eは、酸化剤ガス調節弁15を介し酸化剤ガスCとして、リフォーマー8の燃焼室10に分岐導入されると共に、燃料電池12のカソード電極3のガス流通部屋7に供給され、これよ

りそのカソード排ガスが混合器16へ導入される。

一方、燃料ガスAは燃料ガス調節弁11を介し、適量の水蒸気Bと共にリフォーマー8の触媒管9に導入されて水素化して、上記燃料電池12のアノード電極2のガス流通部屋6に供給される。そして、この大半の水素を燃料電池12内で消費して、その未反応燃料ガスは上記リフォーマー8の燃焼室10内へ導入され、ここで燃焼して触媒管9を加熱し、これより上記混合器16へ導入される。これにより、混合器16ではこの燃焼室10からの排ガスと上記カソード排ガスとを混合し、その混合排ガスを上記タービン13へ供給してそのエネルギーによりこれを回転させる。ここで、燃焼室10からの排ガスと上記カソード排ガスでは、タービン13を駆動するのに充分なエネルギーが不足するような場合には、調節弁19、20により燃料ガスA、酸化剤ガスCを補助燃焼器18へ導入し、燃焼したその排ガスを上記混合器16へ

付加的に導入して所定のエネルギーを得るようにする。

また、上記燃料電池12内ではアノード電極2に供給された水素と、カソード電極3に供給された空気との前述した電気化学的反応によつて、各電極2、3間に所定の大きさの電圧が発生し、これが図示しない負荷へ供給されることになる。

さて、かような状態からいゝ例えば負荷が減少して軽負荷となつた場合には、まず燃料ガス調節弁11を閉方向に制御することにより、リフォーマー8の燃焼室9へ供給する燃料ガスAを燃料電池12で消費する水素量とリフォーマー8の触媒管9の温度を維持するに必要な量に絞り、且つ調節弁19を閉方向に制御することにより補助燃焼器18へ供給する燃料ガスAの量を減らす。これにより、混合器16からタービン13へ供給される排ガス量とその温度が低下し、タービン13の回転数が低下してコンプレッサ14の吐出圧が低下し同時に吐出酸化剤ガ

スC量も低下する。さらに、この酸化剤ガスC量を絞る場合には、酸化剤ガス調節弁15を閉方向に制御するか、若しくは放出弁21を開放する。

その結果、燃料電池12内のアノード電極2のガス流通室6に供給される燃料ガスの圧力と、同じくカソード電極3のガス流通室7に供給される酸化剤ガスの圧力が夫々減少して、それらのガス濃度が低くなる。これにより、前述した電気化学的反応が不活発となるため、各電極2、3間に発生する電圧つまり電池電圧を低くして軽負荷運転に対処することができる。

一方、上記で負荷が増大した場合には、上記と全く逆の制御を行なうことにより、燃料電池12へ供給する各ガスの圧力を増大させてその濃度を高くして、各電極2、3間に所望の高電圧を発生させて重負荷運転に対処することができる。

第3図は、上記燃料電池12における電流密度と発生電圧の関係を、供給ガスの圧力別に夫

夫示したものである。図において、イ、ロ、ハは供給ガス圧力が絶対圧力で夫々6 (kg/cm^2)、2.5 (kg/cm^2)、1.5 (kg/cm^2) の場合の特性を示すものである。またその他の運転条件は、動作温度が195(℃)、空気の酸素利用率(供給した空気中の酸素量に対する電池12内で消費する酸素量の比)が50%、燃料ガスの水素利用率が60%であり、供給する空気と燃料ガスの圧力は電池12の構成上略同一圧力に維持している。第4図は、上記燃料電池12における発生電圧と供給ガス圧力の関係を示したものである。図において、ニは軽負荷時の電流密度50(mA/cm^2)、ホは略定格負荷時の電流密度200(mA/cm^2)における特性を夫々示すものである。

本特性から、無負荷時の1.0(V)で運転すると短時間で劣化するが、0.8(V)以下で運転すれば殆んど劣化しないことがわかる。また、第3図の供給ガス圧力が6 (kg/cm^2) の特性イから電流密度が65 (mA/cm^2) で危険電圧が0.8(V)になるのに対し、それが1.5 (kg/cm^2) の特性ハから危

陰電圧 0.8 V)に達するのは、電流密度が 40 (mA/cm^2)と低くなり、運転可能な負荷範囲を拡大することができることがわかる。

上述したように、電解質 1 を挟んで一対の多孔質電極 2, 3 を触媒層 4, 5 を介して配設し、一方の電極 2 の背面のガス流通部屋 6 に燃料ガスを通過させると共に他方の電極 3 の背面のガス流通部屋 7 に酸化剤ガスを通過させ、このときの電気化学的反應により発生する電気エネルギーを前記一対の電極 2, 3 から取出する燃料電池 12 の運転を行なうに際し、負荷が増大したときには前記燃料電池 12 に供給する燃料ガス、酸化剤ガスの圧力を増大させ、また負荷が減少する時には前記燃料ガス、酸化剤ガスの圧力を減少させるようにしたものである。

従つて、燃料電池 12 が重負荷のときには供給する燃料ガス、酸化剤ガスの圧力を高くして高電圧を得ることによつて効率のよい発電を行なうことができる。また、軽負荷のときには各ガスの圧力を低くして低電圧を得ることによつ

て、軽負荷時に電池電圧が過度に高くなつて電池 12 の電極 2, 3 を電気化学的反應により劣化させるということを防止することができる。これにより、燃料電池 12 の長寿命化を図りつつ、広い負荷範囲にわたつて燃料電池の運転を行なうことが可能となる。さらに、軽負荷運転時には上述したようにタービン 13 の動力が小さくてよいので、リフオーマー 8 の燃焼排ガスおよび補助燃焼器 18 へ供給する燃料ガスの分だけ、使用燃料の節約を図ることが可能となり総合的な発電効率が高まる等、種々の優れた効果が得られるものである。

〔発明の効果〕

以上説明したように本発明によれば、燃料電池を運転する場合、負荷が増大したときは供給する燃料ガス、酸化剤ガスの圧力を増大させて高電圧を得ることによつて効率のよい発電を行ない、また負荷が減少するときは上記供給する各ガスの圧力を減少させて、発生電圧を前述した電気化学的劣化が生じない電圧以下に抑える

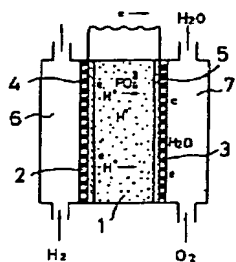
ようにしたので、装置の複雑化や無駄なエネルギーの消費を抑えつつ電気化学的反應による電極の劣化を防止して長寿命化を図りかつ発電効率の高い燃料電池の運転方法が提供できる。

4. 図面の簡単な説明

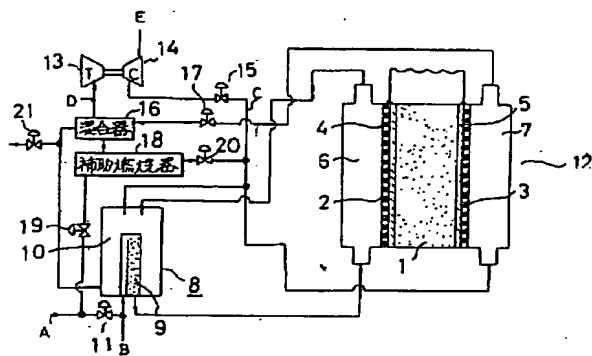
第 1 図は燃料電池の原理構成を示す構成図、第 2 図は本発明の一実施例を示す構成図、第 3 図および第 4 図は本発明の作用を説明するための特性図を示すものである。

1 … 電解質、2 … アノード電極、3 … カソード電極、4, 5 … 触媒層、6, 7 … ガス流通部屋、8 … リフオーマー、9 … 触媒管、10 … 燃焼室、11 … 燃料ガス調節弁、12 … 燃料電池、13 … タービン、14 … コンプレッサ、15 … 酸化剤ガス調節弁、16 … 混合器、17 … 調圧弁、18 … 補助燃焼器、19, 20 … 調節弁、21 … 放出弁、A … 燃料ガス、B … 水蒸気、C … 酸化剤ガス、D … 排ガス、E … 吸入空気。

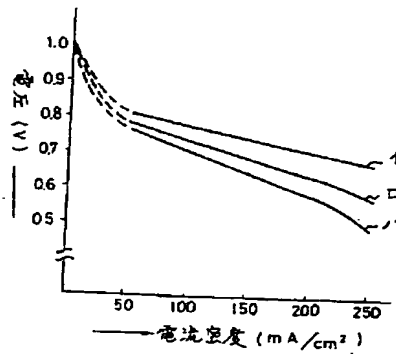
第 1 圖



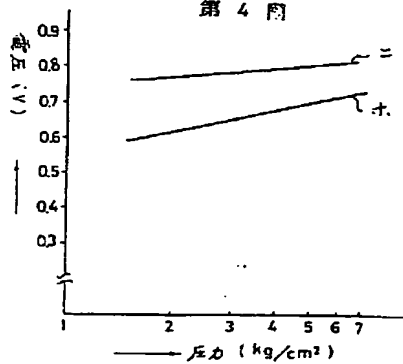
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖



This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.